

基 础 篇

常见石油非烃生物标志 化合物概述

前言

近二三十年来,近代分析方法的飞速发展,使石油烃化学的研究已进入到“分子”水平,从有机可燃矿产和沉积岩抽提物中检测出大量的烃类生物标志物,如图1所示;新的生物标志物还在不断发现,如王培荣等(1996)、黎茂稳等(1996)、Nytoft(2000)的报导。非烃生物标志化合物是含氧、硫、氮杂原子的烃类化合物,往往是沉积有机质在向烃类化合物演化过程中的中间产物。换句话说,在有机可燃矿产和沉积岩抽提物的饱和烃中发现一个生物标志物,在非烃组分中就有可能发现与其结构相对应的数个至几十个非烃类的生物标志物。因此,在数量上有可能呈数量级增长。但由于它一般极性大、含量低、分离困难,且在一般情况下,在石油勘探中非烃类生物标志物没有比烃类生物标志物更具实用的价值,因此,在研究的投入上远不如烃类地球化学。但是,石油成因理论研究的需要及有关烃类生物标志物的生源研究是采用“将今论古”的途径,为此对现代生物、现代沉积已作了大量研究,使非烃类生物标志物的检测及地质应用方面也取得了很大的进展。Volkman等(1998)对近期研究微藻生物标志物方面的进展作了综述性回顾,指出海洋和湖泊环境中类脂物的主要来源是微藻。迄今各主要类型微藻大量的分析数据表明,甾醇、脂肪酸依然是有用的生物标志物,尤其是多个不饱和烯键的醇和脂肪酸更具特征性。此外,烷基二元醇类、烷基酮类、具高碳数支链的链烯烃类和葡萄藻烯(butyrococcenes)至今仅出现在某些微藻中,因此,似乎也可将其用作确定沉积物中有机质来源的生物标志物。羟基脂肪酸可能也是有用的。但是环境的变化能严重影响微藻类脂物的组成,且还有许多类型微藻尚未研究,因此,在使用非烃生物标志物作物源的对比研究时,应倍加小心。近年来,非烃生物标志物的应用日益扩展,也有被应用于油—油、生物降解油对比和沥青质结构研究等的报道,如Bascimento(1999),Strausz(1999);此外,尚有用于古气候、古环境的研究。我国在这一领域的研究尚处于起步阶段,盛国英等(1985),史继杨(1998)[●],王培荣(1995),王培荣、王占生等(1998)[●],彭平安(1999),胡建芳等(2001)等都进行了有益的工作。

现将分散在众多的文献和研究报告中有关非烃生物标志物作一归纳,选择其中较常见的部分按饱和烃生物标志物的分类方法(如图1所示),按类分别将与其对应的非烃生物标志化合物(含氧、硫、氮的化合物)的化学结构、质谱特征、色谱的保留位置(质量色谱图)作一简介,为用GC/MS鉴定非烃生物标志化合物的工作提供一有效的工具。

● 史继杨等,“中国未熟—低熟石油成因机制、成藏条件与资源预测”中的“未熟—低熟烃源岩沥青、干酪根和原油中的脂肪酸及脂肪酸生烃机理”,原中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目(项目编号:960006)。

● 王培荣、王占生等,“中国未熟—低熟石油成因机制、成藏条件与资源预测”中的“未熟—低熟原油和烃源岩中非烃的组成特征及其成烃演化特征”,原中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目(项目编号:960006)。

类别		化合物名称和结构			
开链 (无环) 烃类			正十七烷		(1-正十七烯)
			姥蛟烷(28)		(姥蛟-1-烯)(85)
二 环	倍半萜类		杜松烷194 (199)		补身烷181, 185
	二长 环侧 烷链		R=H...C ₅ H ₁₁ (184,190,191)	脱A, B 环甾烷	 R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , (202, 203, 204) R'=CH ₃ , C ₂ H ₅
三 环	二萜类		半日花烷(213)		海松烷(220)
	三长 环侧 烷链		松香烷(225)		对映-白叶烷(221)
四 环	三萜类		扇枝烷(224)		贝壳杉烷(226)
	四长 环侧 烷链		C ₂₄ H ₄₀ -C ₂₆ H ₄₆ (259-297)		13α-烷基-三环萜烷类(253-256)
五 环	四萜类		4,8-二甲基-13-异丙基四环(6,6,0,0,13,03,7)十四烷(329)		
	五长 环侧 烷链		羊毛甾烷(413)		达玛-13(17)-烯(616)
六 环	五萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	六长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
七 环	六萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	七长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
八 环	七萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	八长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
九 环	八萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	九长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十 环	九萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十一 环	十萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十一长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十二 环	十一萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十二长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十三 环	十二萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十三长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十四 环	十三萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十四长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十五 环	十四萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十五长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十六 环	十五萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十六长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十七 环	十六萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十七长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十八 环	十七萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十八长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
十九 环	十八萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	十九长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十 环	十九萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十一 环	二十萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十一长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十二 环	二十一萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十二长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十三 环	二十二萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十三长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十四 环	二十三萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十四长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十五 环	二十四萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十五长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十六 环	二十五萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十六长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十七 环	二十六萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十七长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十八 环	二十七萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十八长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
二十九 环	二十八萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	二十九长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十 环	二十九萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十一 环	三十萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十一长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十二 环	三十一萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十二长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十三 环	三十二萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十三长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十四 环	三十三萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十四长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十五 环	三十四萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十五长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十六 环	三十五萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十六长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十七 环	三十六萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十七长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十八 环	三十七萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十八长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
三十九 环	三十八萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	三十九长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
四十 环	三十九萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	四十长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
四十一 环	四十萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	四十一长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
四十二 环	四十一萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	四十二长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
四十三 环	四十二萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
	四十三长 环侧 烷链		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-萜甾烷(319)
四十四 环	四十三萜类		C ₂₄ , 17, 21-萜甾烷(311)		C ₃₀ , 8, 1

第一章 含氧的石油非烃生物标志化合物

石油中的氧含量一般都在千分之几范围内波动，个别含量较高达 3% 以上，甚至还有高达 6.9% 的报道（引自刘长久等，1991）。这些有机含氧化合物大致有两种类型，一类是酸性氧化合物，如脂肪酸、环烷酸和酚类等，一般统称为石油酸；另一类是中性含氧化合物，如醇、酮、醛和酯等。此外，按其结构也可分为开链的和环状的，现分别介绍如下。

第一节 开链（无环）含氧化合物

开链的含氧化合物可有羧酸类（ $R-COOH$ 醇或酚类 $R-OH$ ， $Ph-OH$ ）、酮类

（ $R_2C=O$ ）醚类（ $R-O-R'$ ）、酯（内酯）类（ $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ ， $R-CH(CH_2)_n-C=O$ ）等。

每一类中按其饱和与否又可分为饱和的、不饱和的；按其烷基链的结构又可分为正构的、异构的和异戊间二烯的；按其所含官能团的个数又可分为一元的和多元的，如羧酸类可分为一元和二元羧酸类等；最后，化合物还可能存在不同的立体异构体。这些结构上的变化组合起来形成一个数量相当庞大的开链含氧化合物类。现仅就可燃矿物燃料和沉积岩抽提物中常见的一部分作一介绍。

一、开链脂肪酸类

按其饱和与否可分为饱和的和不饱和的；按链的结构可分为正构的、异构的和异戊间二烯的三类；此外，尚有一元酸、二元酸和不同立体异构体的区别。

1. 正构脂肪酸类

(1) 一元羧酸类

正构一元羧酸的通式为 $C_nH_{2n}O_2$ ，结构式及碳数编号如图 1-1 所示。

羧酸在作色谱或色谱分析前，需衍生为酯类。正十六、

正三十四酸甲酯的质谱图如图 1-2 所示，最特征的峰是由 McLafferty 重排和与 $C=O$ 基团次邻间隔断裂所产生的 $m/z74$ ，其强度很大，呈基峰。

由每个 $C-C$ 键的断裂而出现的 $[C_nH_{2n-1}O_2]^+$ 是群峰中一个明显的峰，而 $[CH_2CH_2COOCH_3]^+$ 离子峰（ $m/z87$ ）总是比它的同系离子更强，显然它并非由简单的断裂而产生的。由 $C=O$ 相邻的键断裂而形成的 $R-C\equiv O^+$ （ $M-31$ ），则是一个重要的特征离子，分子离子峰（ M^+ ）是明显的为 $m/z270$ ，522。其他正构一元羧酸甲酯的质谱图都差不多，基峰一般均为 $m/z74$ ，仅相对分子质量依碳数增加或减少依次增、减 $m/z14n$ 。因此，可用 $m/z74$ 质量

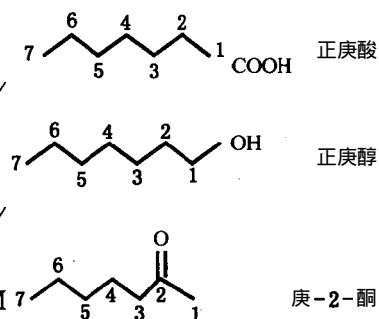
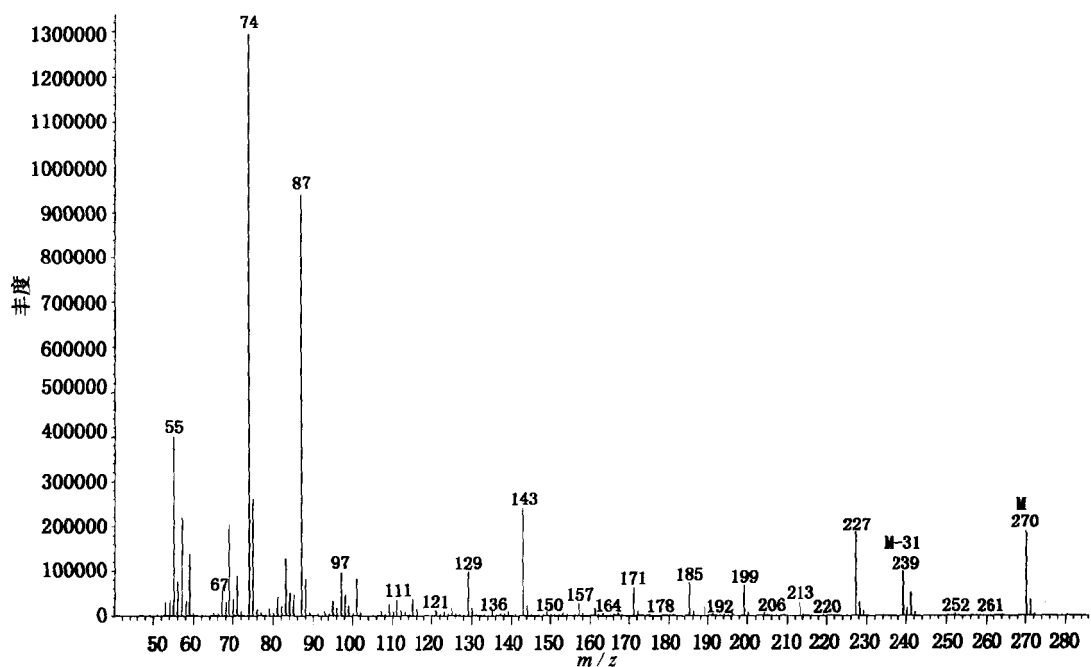
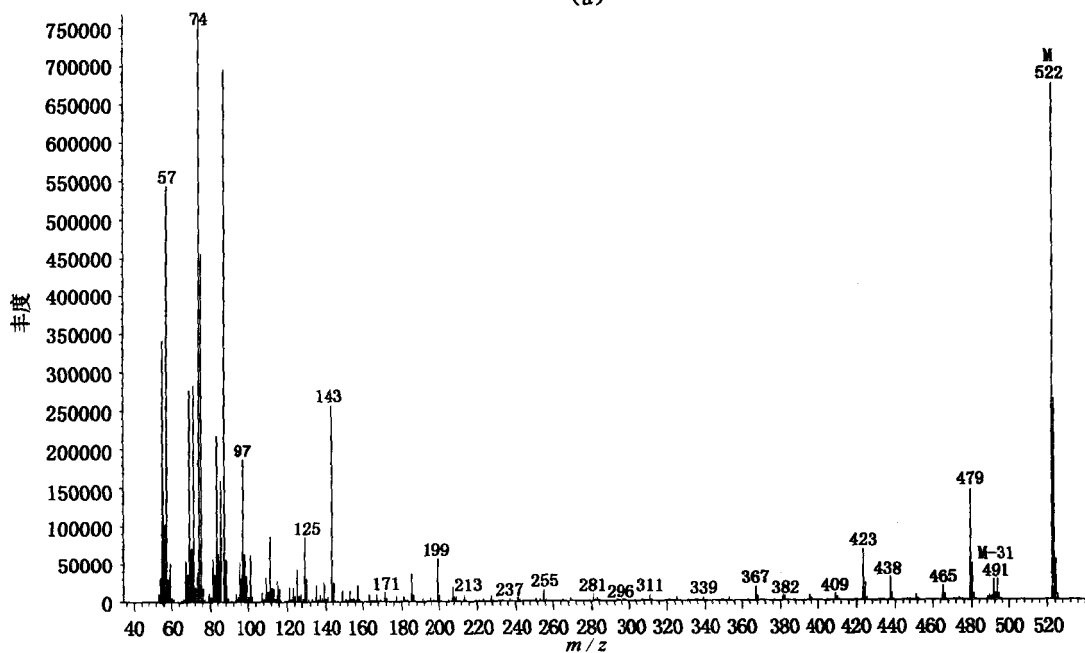


图 1-1 正庚酸、醇和庚-2-酮的结构式及碳数编号

色谱图来检测有机酸甲酯中的正构一元羧酸甲酯系列。图 1-3 是江汉油田广 27 井未熟烃源岩抽提物中酸性组分经甲酯化后的 m/z 74 质量色谱图。由图 1-3 可见，正构脂肪酸甲酯类显示一近于等间距峰的分布系列，呈“双峰型”，前峰群为 C_8 至 C_{19} ，后峰群为 $C_{20} \sim C_{36}$ ，具偶碳优势。



(a)



(b)

图 1-2 正十六、正三十四酸甲酯的质谱图

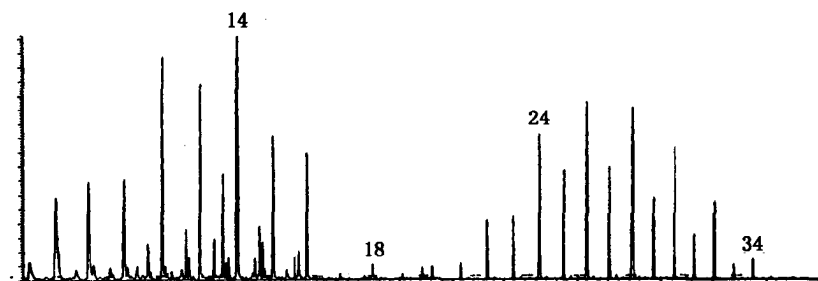


图 1-3 江汉油田广 27 井烃源岩抽提物酸性组分经甲酯化后的 m/z 74 质量色谱图

14, 18—正十四、十八烷酸甲酯, 余类推

王培荣等 (1995) 报导的内蒙古海拉尔盆地伊敏湖底褐煤抽提物中有机酸甲酯的 RIC 如图 1-4 所示。

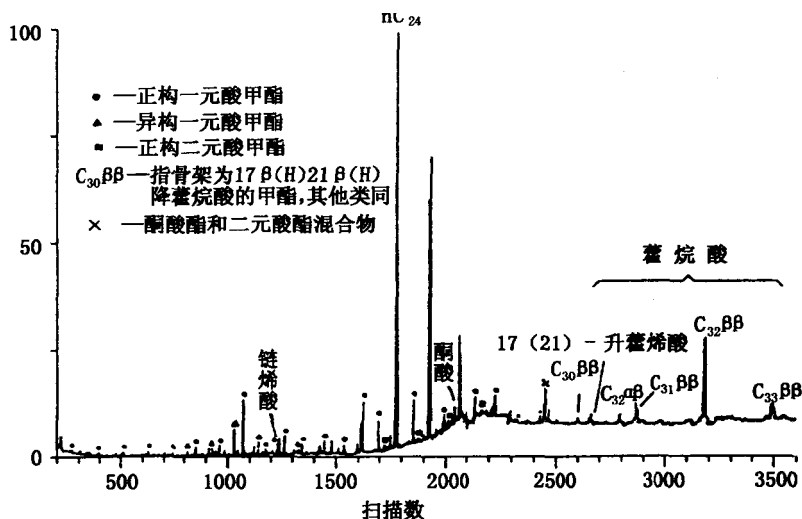


图 1-4 伊敏湖底褐煤抽提物中有机酸甲酯的 RIC 图 (引自王培荣等, 1995)

注: 色谱条件: SE-54, 30m×0.25mm。

由图 1-4 可见, 其正构一元羧酸甲酯分布以 nC_{24} 为主峰, 具明显的偶碳优势, EOP 值达 10.0。与本样品饱和烃馏分中的以 nC_{23} 为主峰、具奇碳优势、OEP 为 2.48 的正构烷烃分布有明显的生源联系, 推测在有机质热演化过程中部分酸可能发生脱羧反应而转化为正构烷烃。

(2) 二元羧酸类

该类在碳链上有两个羧基取代, 十二双酸二甲基酯的结构和质谱图如图 1-5 (a) 所示。其基峰是 m/z 98, 分子式为 $C_{14}H_{26}O_4$, M^+ 为 258, 很弱而几乎看不见, 但因羧基反应引起 α 断裂而产生的 $M-31$ (227) 碎片峰则较强。当中间碳链较短时, 形成 m/z 98 碎片离子的机率减小, 如壬二酸二甲基酯的质谱图 [如图 1-5 (b) 所示], 其基峰已不再是 m/z 98。只有碳链足够长 ($\geq C_{11}$) 的二元酸二甲基酯的基峰才是 m/z 98。图 1-5 (c) 为琥珀酸二甲基酯的质谱图, 其分子离子峰 m/z 468 极弱而未检测到, 但可见到 $M-73$, 即 m/z 395 碎片离子, 特征离子 m/z 146 则说明可能有丁二酸二甲酯的存在。

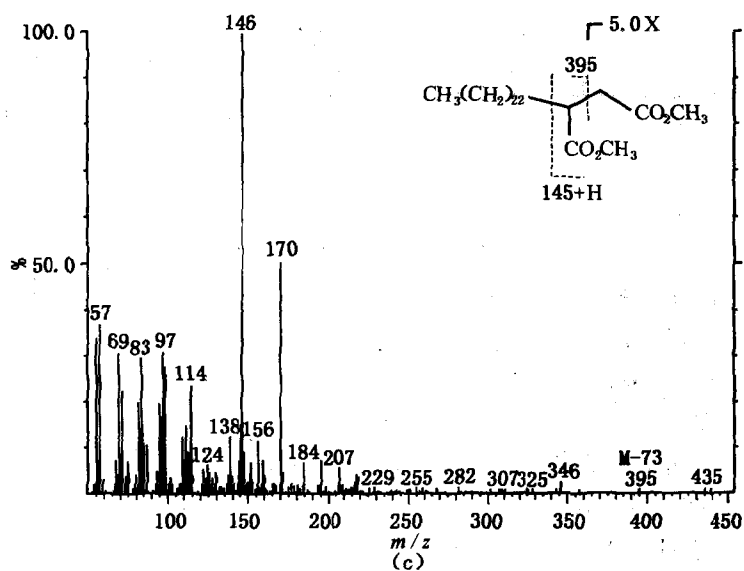
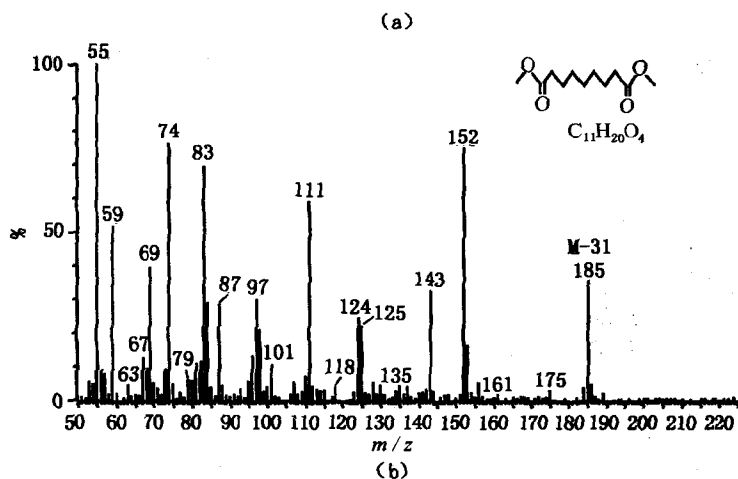
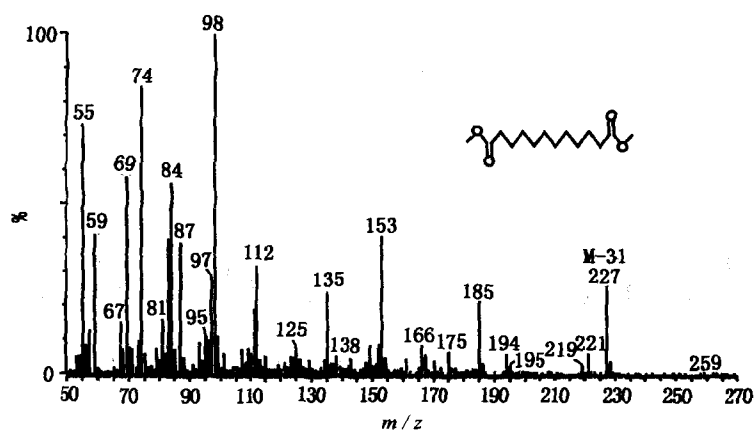


图 1-5 二元羧酸二甲酯的质谱图例举
 (a) 十二双酸二甲酯; (b) 壬二酸二甲酯;
 (c) 琥珀酸二甲酯 (引自 Chaffee, 1981)

用 m/z 98 质量色谱图可检测二元羧酸系列，临盘原油沥青质经 RICO（钨离子催化氧化）反应和甲酯化后，在有机相中得到的二元羧酸系列如图 1-6 所示。由图 1-6 可见，检出的二元羧酸系列的碳数范围为 $C_6 \sim C_{32}$ 。其保留位置与一元羧酸类相比差三个碳数，即十二双酸二甲基酯的保留位置在十五羧酸甲酯之后。

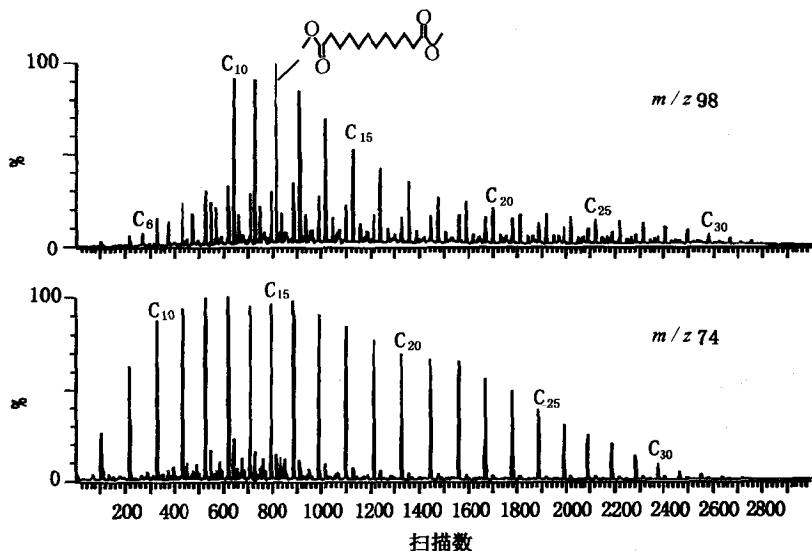


图 1-6 检测二元羧酸系列的 m/z 98 和一元羧酸系列的 m/z 74 质量色谱图

m/z 98 图上， C_6 、 C_{10} —己二酸二甲基酯、葵二酸二甲基酯，余类推；

m/z 74 图上， C_{10} 、 C_{15} —正癸酸甲酯、正十五酸甲酯，余类推

图 1-6 中小于 C_{10} 的短链二元酸二甲基酯类的 m/z 98 丰度显著下降，这与短链二元羧酸二甲基酯的质谱图中 m/z 98 碎片离子相对丰度明显下降有关；此外，由于它们的水溶性较大，也可能对此有一定影响。

2. 支链脂肪酸类

在主链中只含有一个甲基或一个乙基（较少见）取代的化合物是一族重要的带支链骨架的石油脂肪酸，其中较常见的为 2-甲基-（又称异构链烷酸和 3-甲基-（又称反异构）链烷酸，它们经甲酯化后的质谱图如图 1-7 所示。

由图 1-7 可见，由于支链优先断裂，2-甲基-链烷酸甲酯具很强的 m/z 88 碎片峰，而 3-甲基-链烷酸则具很强的 m/z 101 碎片峰，且分别有 $M-31$ ($R-C\equiv O^+$) 的 m/z 393 和 m/z 309 特征碎片。此外，尚有在其他碳位有一个烷基、二个烷基或多个烷基取代的链烷酸甲酯，如 5-甲基-链烷酸甲酯（具较强的 m/z 129 碎片）等，其保留位置均在同碳数正构链烷酸之前。

广-33 井原油沥青质经 RICO（钨离子催化氧化）反应的产物中可见到丰富的支链烷酸系列（如图 1-8 所示）。由化合物的质谱特征和碳数与扫描数（保留时间）的对应关系（如图 1-9 所示），可检出 2-和 3-两个甲基链烷酸甲酯系列，碳数可由 9 至 32，它们与正构一元羧酸甲酯的保留时间与碳数之间几乎有完全一致的对应关系；在 C_{16} 至 C_{20} 区段，它们有的与类异戊间二烯链烷酸甲酯共逸出。

3. 类异戊间二烯酸类

类异戊间二烯酸与类异戊间二烯烷烃一样是矿物燃料中一类重要的化合物，它与类异戊

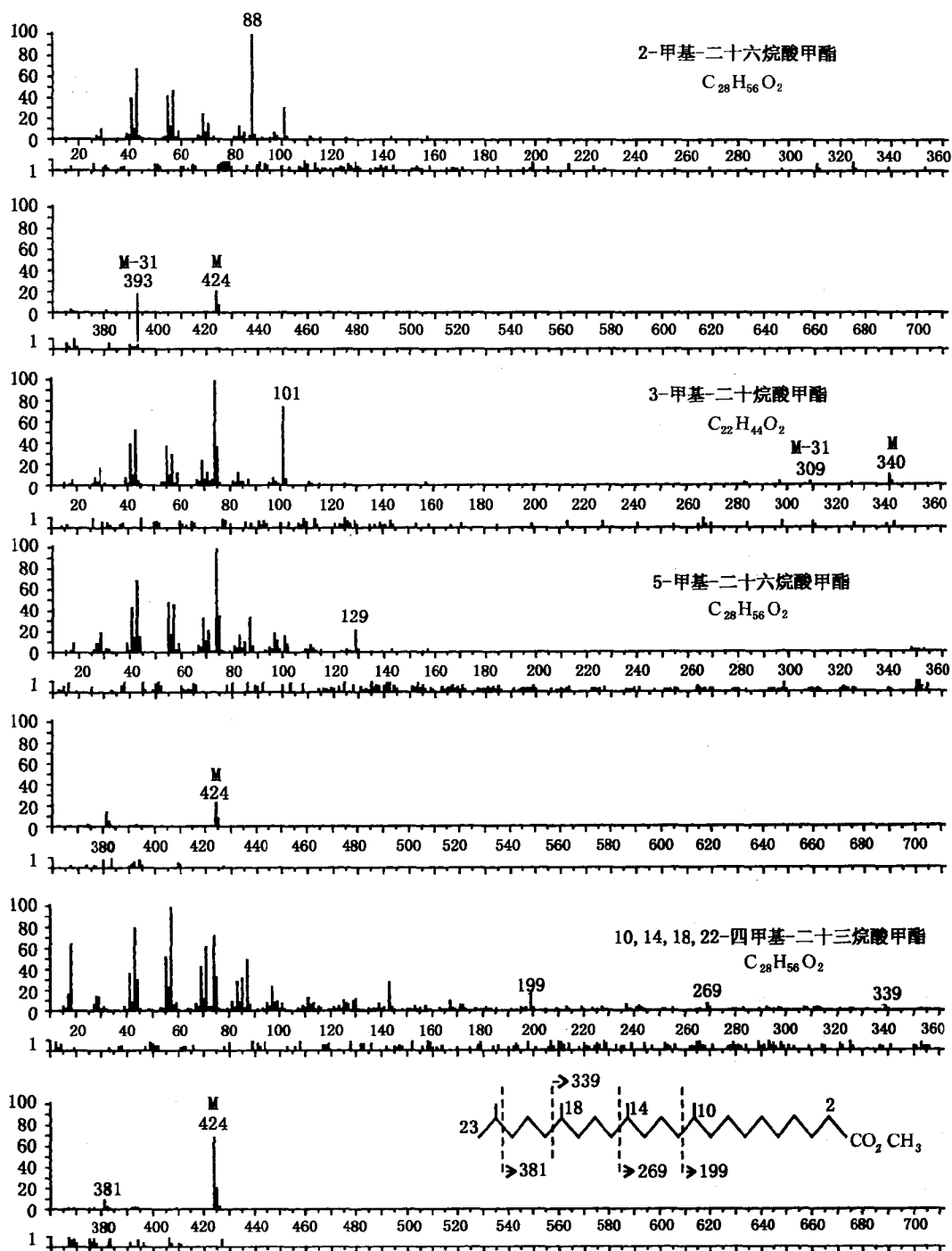


图 1-7 2- 甲基、3- 甲基、5- 甲基和 10, 14, 18, 22- 四甲基链烷酸甲酯质谱图

(引自 Stenhagen, E. 等人, 1974)

注：第二个横坐标是经放大 10 倍后的质谱峰。

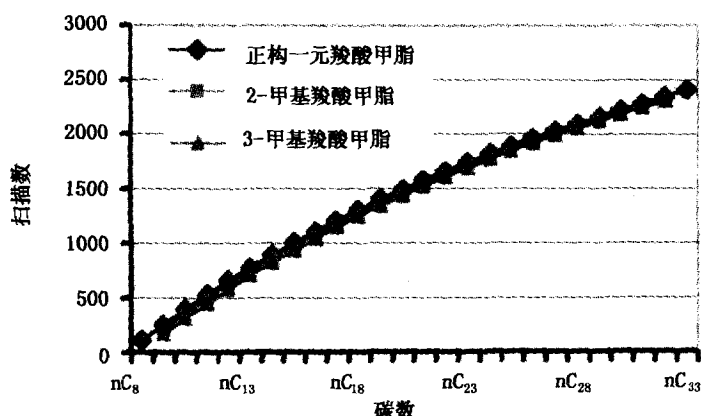


图 1-9 正构一元羧酸、2-甲基-支链烷酸、3-甲基-支链烷酸三个系列的保留时间与碳数的关系图

间二烯烷烃一样有头对尾（规则）、头对头和尾对尾之分，并可有相类似的立体异构体，最常见的是不大于 C_{20} 的规则类异戊间二烯酸。现以姥鲛酸和植烷酸为例作一介绍。图 1-10 是经衍生后得到的姥鲛酸甲酯的质谱图。由图 1-10 可见，经 McLafferty 重排和 $C=O$ 基团次邻间隔断裂所产生的 m/z 88 碎片峰强度很大，呈基峰。因支链优先断裂而产生的 m/z 157, 227, 297 的强度明显较高，且 87, 157, 227, 297 各相差 70（一个异戊二烯单元），即每隔 5 个 C 有一支链存在。其分子离子峰为 m/z 312。此外，有因 $C=O$ 相邻的键断裂而形成的 $C_{18}H_{37}-C\equiv O^+$ ($M-31$)，即 m/z 281 存在。

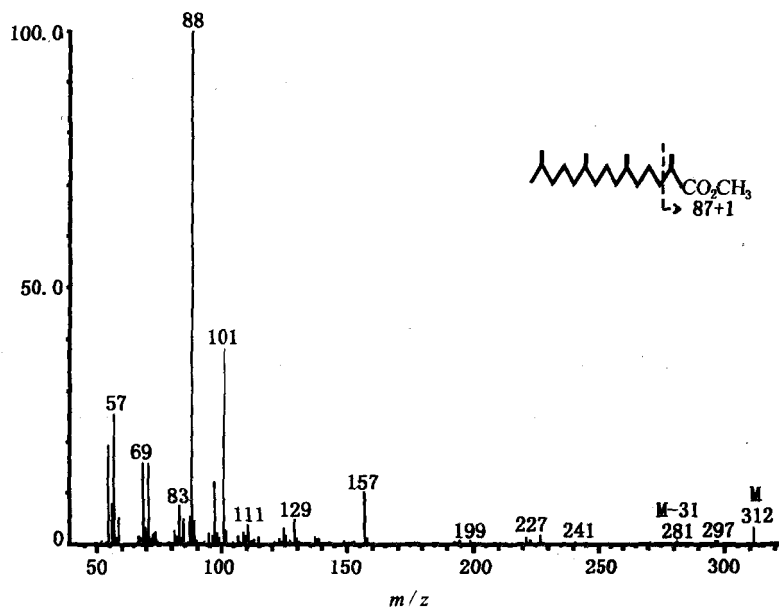


图 1-10 姥鲛酸甲酯质谱图

图 1-11 是植烷酸甲酯的质谱图，其分子离子峰为 m/z 326，基峰为 m/z 101，各特征离子峰已在右上角的小图中列出。

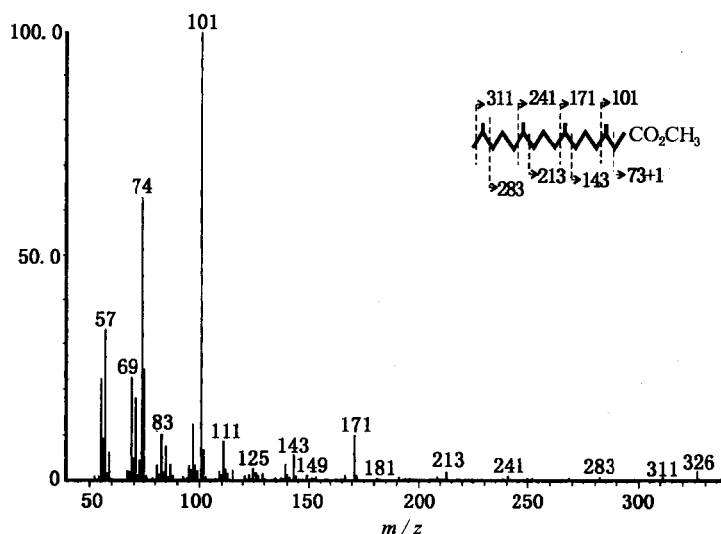


图 1-11 植烷酸甲酯质谱图

图 1-7 中的 10, 14, 18, 22 — 四甲基二十三酸甲酯的分子离子峰为 m/z 420, 其结构、编号及特征离子如图 1-7 中右上角的小图所示。

不大于 C_{20} 的规则类异戊二烯酸甲酯可用 m/z 88, 101 的质量色谱图检测, 其保留位置可参看图 1-8。由图 1-8 可见, 姥鲛酸甲酯的保留位置在 C_{17} 的正构链烷酸甲酯之前, 而植烷酸甲酯则在 C_{18} 的正构链烷酸之前。

4. 羧基酸、羧基酸类

石油中含氧的非烃生物标志物可能同时有多种、多个含氧的羧基、羟基或羰基取代而形成许多复杂的化合物, 它们的定性鉴定比较困难, 现简单地例举如下。

(1) 羟基酸类

羟基酸含有羧基和羟基, 在作 GC/MS 分析前通过衍生化后羧基被酯化, 羟基则被硅烷化形成三甲基硅烷醚的 TMS (图 1-12 中按序标为 OSMT) 化合物。

图 1-12 是三个羟基酸的质谱图, 它们是 Dr. Chaffee (1981) 根据文献资料推测定性, 可供参考用。它们的质谱图同时具羧酸甲酯和醇类三甲基硅烷醚的特征。

图 1-12 (a) 是 ω -羟基二十八酸甲基酯三甲基硅醚。因 OSMT 中氧原子引发相邻的 C—C 键断裂而产生 m/z 73 和 $M-90$ (m/z 436) 两个特征碎片。此外, m/z 103 说明有伯醇存在的特征离子。因羧基甲酯存在而有 $M-31$ (m/z 495) 特征离子。其分子离子 m/z 526 很弱而未检出, 但 $M-15$ 很强。

图 1-12 (b) 是 α -羟基二十酸甲基酯三甲基硅醚, 其分子离子为 m/z 414, 很弱但尚能见到, $M-15$ 很强。有很强 $M-59$ (m/z 355), 说明有羧基甲酯存在; m/z 73, 103 则是可能存在 OTMS 的特征离子。此外, m/z 175 也是重要的特征碎片, 可籍此推测其为 α -羟基甲基酯, m/z 57, 71, 85... 反映有长链烷基的存在。

图 1-12 (c) 是 9, 10, 18-三羟基十八酸甲基酯三甲基硅醚。分子离子峰 m/z 562 很弱而未检出, 可见到 m/z 73, 103 特征碎片。 m/z 103 说明有伯醇的存在。此外, 因 C-9 和 C-10 之间的键易断而形成的 m/z 259, 303 则是重要的特征离子, 籍此推测其结构可能

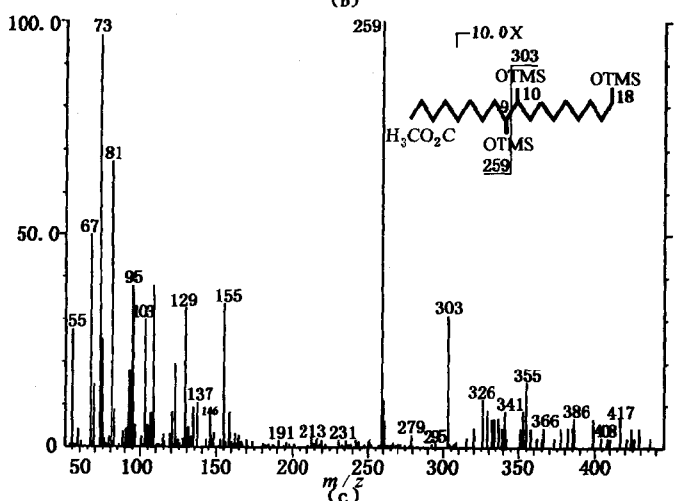
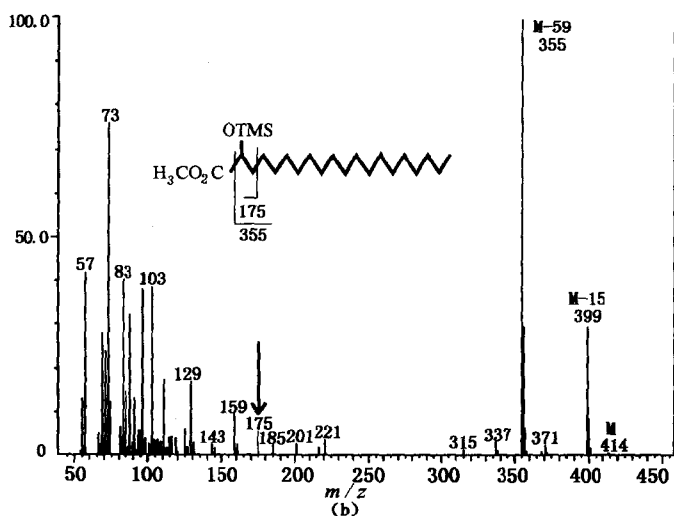
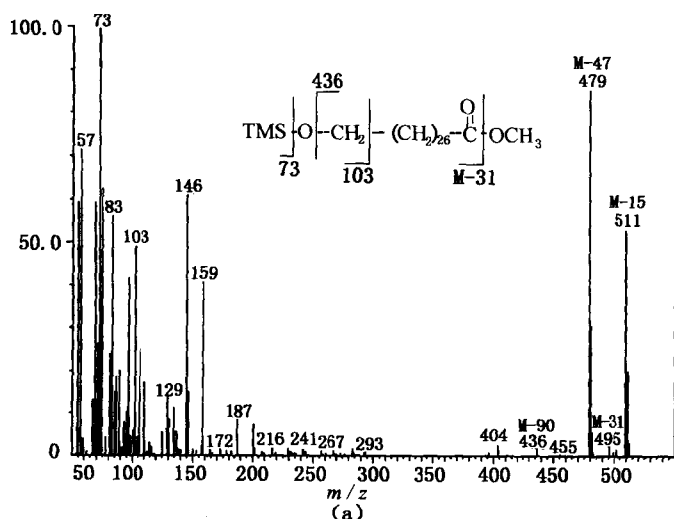


图 1-12 三个羟基酸的质谱图 (引自 Chaffee, 1981)
(a) ω -羟基二十八酸甲酯三甲硅醚; (b) α -羟基二十酸甲酯三甲硅醚; (c) 9, 10, 18-三羟基十八酸甲酯三甲硅醚

为 9, 10, 18-三羟基十八酸甲酯三甲硅醚。

(2) 羧基酸

羧基酸含有羧基和羰基, 在作 GC/MS 分析前通过衍生化将羧基甲酯化。图 1-13 是四个羧基酸质谱图的例举。

图 1-13 (a) 是 4-羰基-二十酸甲酯的质谱图。因羰基的氧原子引发 α 断裂而产生 $m/z 115$, $m/z 253$ 特征离子; 因发生 γ -氢原子重排再发生 β 断裂而形成的 $m/z 130$ 特征离子很强而成为基峰。此外, 尚可见因羧酸甲酯而存在 M-31 ($m/z 309$) 特征碎片离子; 有 $m/z 57, 71, 85 \dots$ 系列, 则说明有长链烷基的存在。分子离子峰 $m/z 340$ 很弱, 在本样品中未被检出。羰基氧原子引发 α 断裂产生的两个特征峰质荷比数相加后减去 28, 应与分子离子峰质荷比数相等, 如图 1-13 (a) 中 $(115 + 253) - 28 = 340$, 这一点是推测定性依据之一。

图 1-13 (b) 是 5-羰基-十六酸甲酯的质谱图, 分子离子峰 $m/z 284$ 很弱未被检出, 但可见 M-31 特征碎片离子。因羰基取代位置由 4 位移至 5 位, 由羰基的氧原子引发 α 断裂而产生 $m/z 115$ 特征离子增为 $m/z 129$ 另一个为 $m/z 183$ 。因发生 γ -氢原子重排再发生 β 断裂而形成的 $m/z 144$ 特征离子也很强。

图 1-13 (c) 是 11-羰基-三十四酸甲酯。它与图 1-13 (b) 有同样的分子断裂规律, 仅因相对分子质量较大 ($m/z 536$) 和在 11 碳位有羰基取代, 而使各特征离子的质荷比发生了变化。

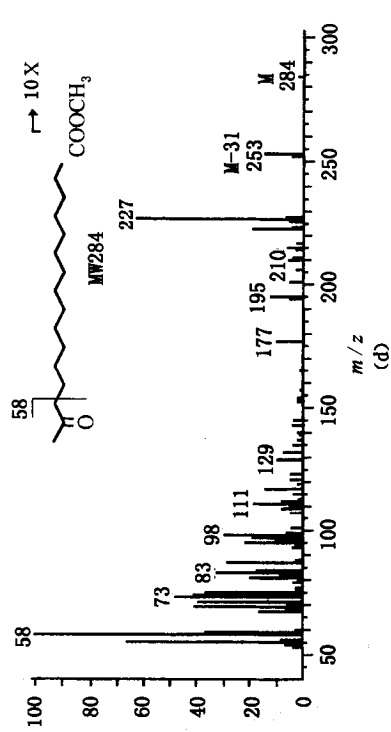
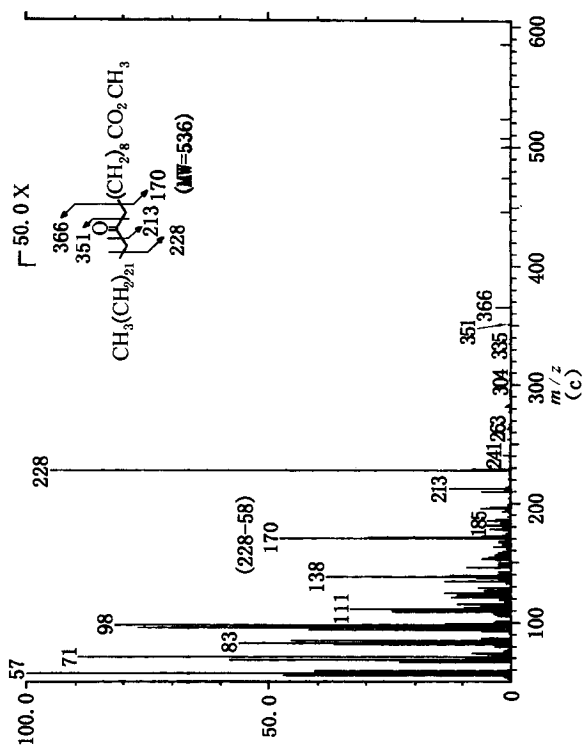
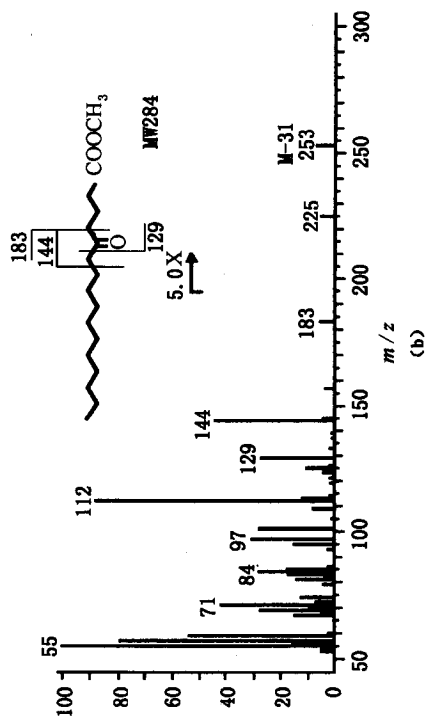
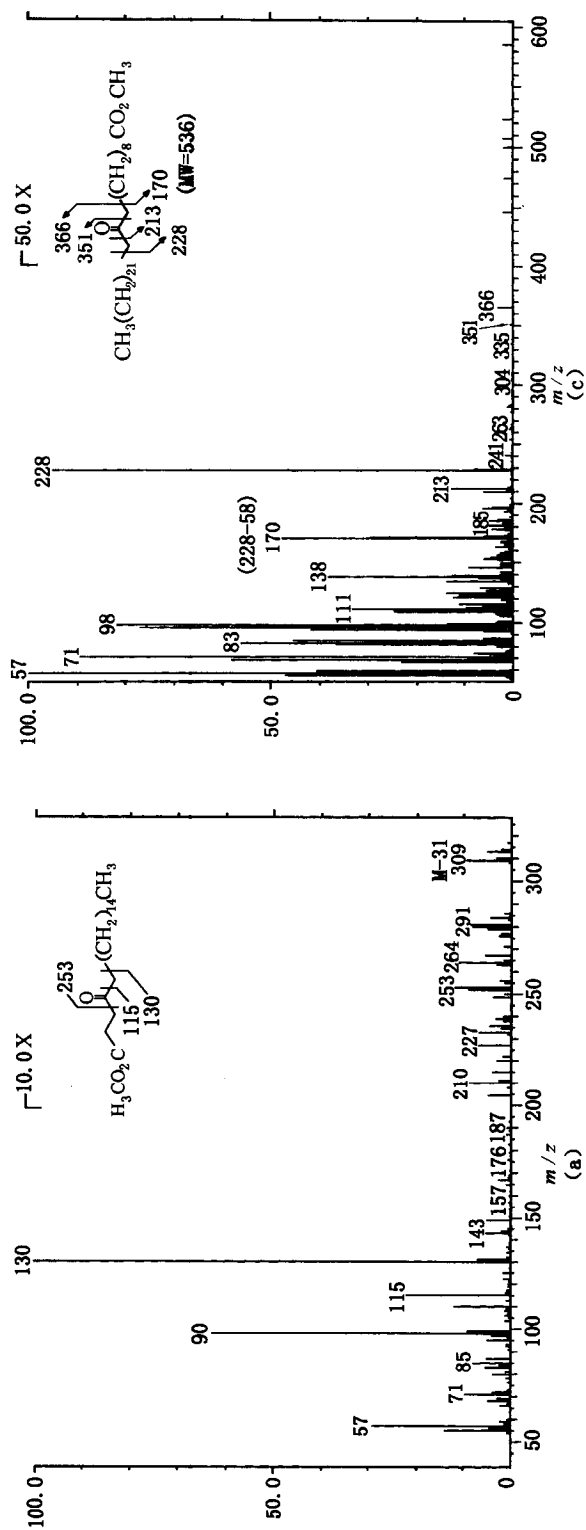


图 1-13 四个羧基酸的质谱图[(a),(b),(c)引自 Chaffee, 1981]

(a)4- 羧基 - 二十酸甲酯;(b)5- 羧基 - 十六酸甲酯;(c)11- 羧基 - 三十四酸甲酯;(d)15- 羧基 - 十六酸甲酯

图 1-13 (d) 的特点是羰基的取代位置在碳链的尾部, 因此, 出现与 2-酮类相同的特征离子 m/z 58。

二、开链醇类

开链醇类是中性非烃组分中重要的组成部分之一, 按饱和与否有饱和、不饱和之分; 按其烷基链的结构可分为直链、支链、异戊间二烯链; 由羟基取代位置不同可形成各种各样的仲醇, 如 2-醇、3-醇等; 因羟基个数不同有一元醇、二元醇……之分。此外, 尚可有立体异构体。现将其中一部分简介如下。

1. 直链一元醇类

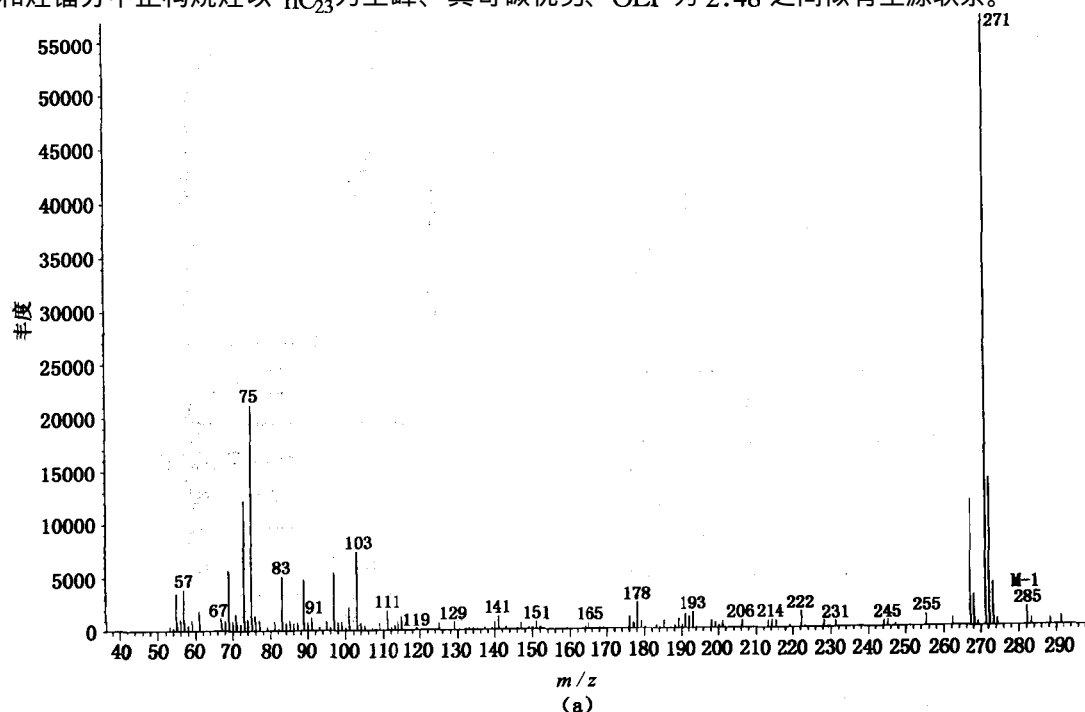
(1) 直链一元伯醇类

其通式为 $C_nH_{2n+2}O$, 结构式及碳数编号如图 1-1 所示。在作 GC 或 GC/MS 分析之前, 可用 BSTFA [N, O-二(三甲基硅烷基)-三氟乙酰胺] + 1% TMCS (三甲基氯硅烷) 衍生化为三甲基硅醚 (简称 TMS)。正十四醇和正三十二醇 TMS 的质谱如图 1-14 所示。

由图 1-14 可见, 分子离子峰很小甚至检测不到, 但 M-15 的碎片峰极强, 它有三个特征离子峰, 即 m/z 75, 103 和 M-1 的强度较大。正十四醇和正三十二醇 TMS 的 M-15 分别为 m/z 271 和 523。 m/z 103 是与氧原子相邻的 C—C 键断裂而产生的, 它的出现说明该化合物有一个伯醇存在。

二连盆地巴音都兰凹陷巴 1 井 (1193~1204.4m) Kbt₁ 未熟—低熟原油的中性非烃经衍生化后用 m/z 75 质量色谱图检测正构一元伯醇的分布, 如图 1-15 所示, 可见其碳数范围为 $C_{11} \sim C_{35}$, 呈近等间距分布。

内蒙古海拉尔盆地伊敏湖底褐煤抽提物中性非烃组分用 BSTFA + 1% TMCS 衍生化后作 GC/MS 测得的 RIC 图如图 1-16 所示。正构一元醇 TMS 呈近等间距分布, 碳数范围为 $C_{11} \sim C_{32}$, 正二十四醇 TMS 丰度很高为基峰, 呈强烈的偶碳优势, EOP 为 16.7, 与本样品饱和烃馏分中正构烷烃以 nC_{23} 为主峰、具奇碳优势、OEP 为 2.48 之间似有生源联系。



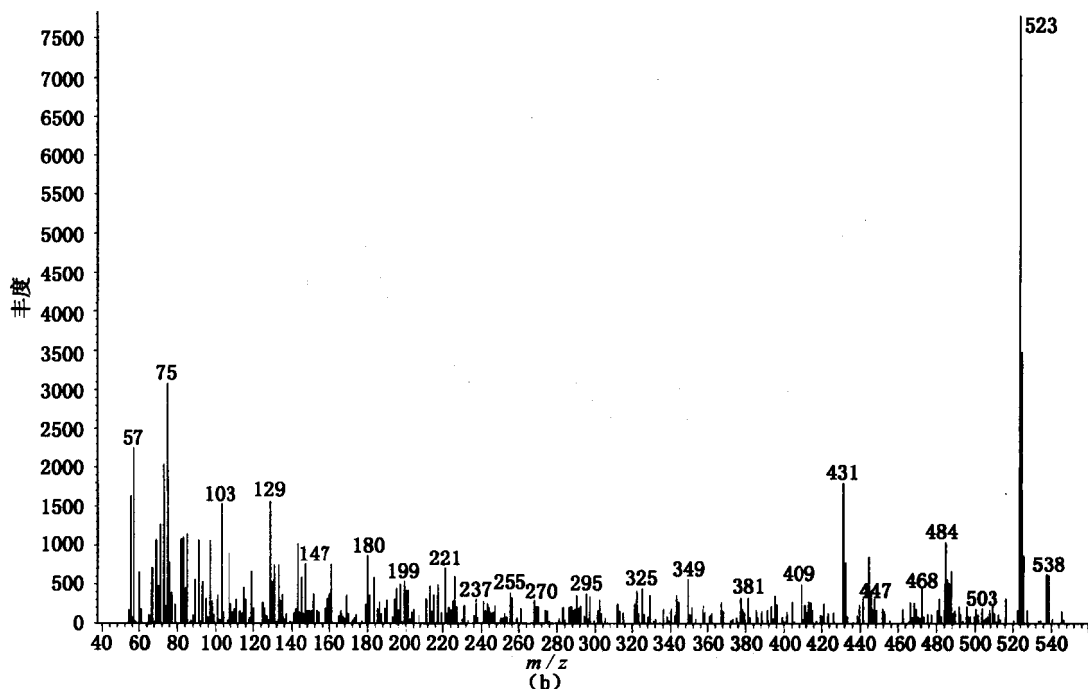


图 1-14 正十四醇和正三十二醇 TMS 质谱图

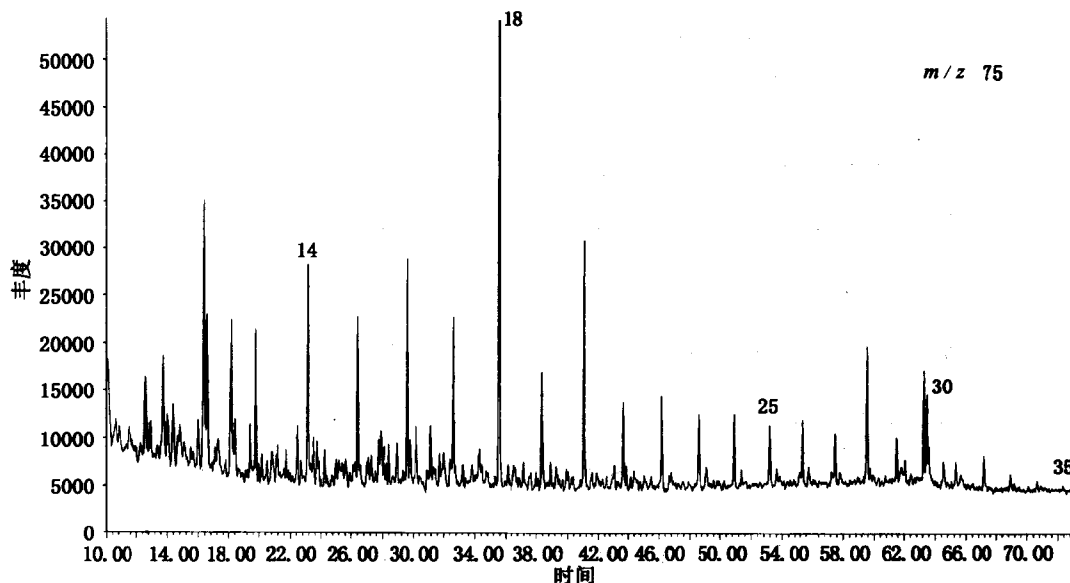


图 1-15 巴 1 井原油中性非烃经 BSTFA 衍生化后检测的 m/z 75 质量色谱图

注：14, 18, ... , 表示正构一元伯醇的碳数。

(2) 直链一元仲醇类

羟基取代发生在除 1 碳位以外的其他碳位即形成直链一元仲醇。现已查明仲醇中羟基可出现在任何理论上可能的碳位上 (汪双清等, 1998)。辽河盆地坨 12 井下第三系沙四段未熟—低熟油中性非烃中检测仲醇的质量色谱图如图 1-17 所示, 检测到的直链仲醇和部分类异戊间二烯醇见表 1-1。